

УДК 541.64:678.01

И. С. Баулин, аспирант (БГТУ); **В. В. Яценко**, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);**С. Г. Михалёнок**, кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой (БГТУ);**Н. М. Кузьменок**, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);**Т. А. Ковальчук**, кандидат химических наук, старший преподаватель (БГТУ);**С. В. Нестерова**, ассистент (БГТУ); **Т. А. Бутько**, кандидат химических наук, доцент (БГТУ)**ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРАЗОЛА В КАЧЕСТВЕ СТАБИЛИЗАТОРОВ
ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНА**

Изучена возможность применения в качестве термостабилизаторов полиэтилена высокого давления (ПЭВД) впервые синтезированных производных пиразола: 1-ацетил-4-метил-3(5)-(2-(3-нитрофенил)винил)-1*H*-пиразола (добавка 1) и 4-бензоил-3-(2-(4-нитрофенил)винил)-1-тозил-5-фенил-1*H*-пиразола (добавка 2). Установлено, что введение в ПЭВД добавок 1 или 2 в количестве 0,05–0,10 мас. % увеличивает такие физико-механические показатели образцов, как прочность при разрыве в 1,2–1,5 раза и относительное удлинение в 2,3–3,0 раза по сравнению с нестабилизированными образцами. Синтезированные добавки эффективнее применяемого в промышленности термостабилизатора Тиоалкофен МБП.

The possibility of use as high-pressure polyethylene heat stabilizers of two first synthesized pyrazole derivatives (1-acetyl-4-methyl-3(5)-(2-(3-nitrophenyl)vinyl)-1*H*-pyrazole (stabilizer 1) and 4-benzoyl-3-(2-(4-nitrophenyl)vinyl)-1-tosyl-5-phenyl-1*H*-pyrazole (stabilizer 2)) has been studied. It is established that the introduction of 0,05–0,1 wt. % of stabilizer 1 or 2 to the high-pressure polyethylene leads to increase such physico-mechanical properties of the sample as tensile strength in 1,2–1,5 times and elongation in 2,3–3,0 times in comparison with the unstabilized sample. Synthesized substances are more effective then employed Tioalkofen MBP.

Введение. Тепловое воздействие на полимеры, в частности на полиэтилен высокого давления (ПЭВД), способствует их ускоренному разложению, что, в свою очередь, отрицательно сказывается на физико-механических свойствах полимерных материалов и значительно снижает сроки эксплуатации изделий из них.

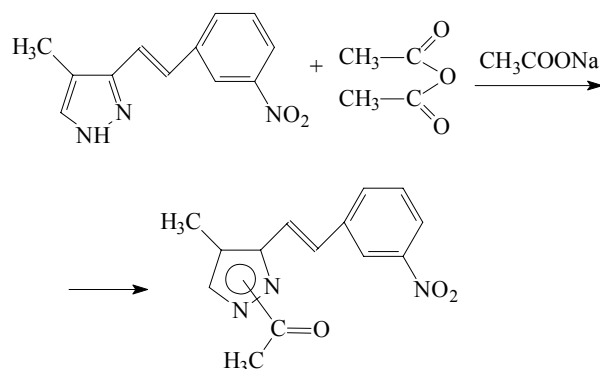
Процессы старения полимеров можно затормозить введением необходимого количества специальных химических веществ – стабилизаторов. Эти добавки заметно повышают стабильность материалов, их стойкость к внешним воздействиям, расширяют области применения полимерных изделий и увеличивают сроки их эксплуатации.

Очевидно, что при увеличении срока службы полимерных изделий значительно сокращаются материальные и энергетические затраты как на стадии получения последних, так и при переработке отходов.

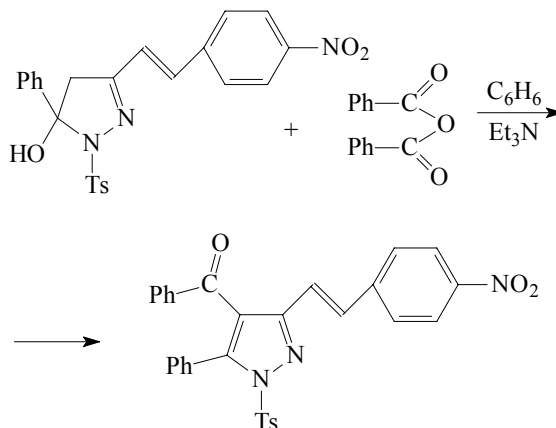
Основная часть. Данная работа посвящена исследованию возможности применения в качестве стабилизаторов термоокислительной деструкции полиэтилена высокого давления впервые синтезированных на кафедре органической химии УО «БГТУ» производных пиразола [1, 2].

В качестве добавок использовали 1-ацетил-4-метил-3(5)-(2-(3-нитрофенил)винил)-1*H*-пиразол (добавка 1) и 4-бензоил-3-(2-(4-нитрофенил)винил)-1-тозил-5-фенил-1*H*-пиразол (добавка 2).

Добавка 1 получена в результате ацетилирования 4-метил-(2-(3-нитрофенил)винил)-1*H*-пиразола уксусным ангидридом с выходом 92%:



Добавка 2 получена с выходом 81% действием бензойного ангидрида на 5-гидрокси-3-(2-(4-нитрофенил)винил)-1-тозил-5-фенил-4,5-дигидропиразол:



Структура полученных соединений доказана с использованием современных физико-

химических методов анализа (ИК- и ПМР-спектроскопии). Данные спектров приведены в экспериментальной части. Так, в ИК-спектре добавки 2 отсутствует полоса поглощения гидроксильной группы, характерная для исходного синтона, и наблюдается полоса поглощения при 1648 см^{-1} , что свидетельствует о наличии карбонильной группы, сопряженной с ароматическим кольцом [3]. Полосы поглощения асимметричных и симметричных валентных колебаний связей $\text{S}=\text{O}$ тозильного фрагмента проявляются при 1394 и 1170 см^{-1} соответственно. В ^1H ЯМР спектрах данного соединения исчезает АВ-спиновая система сигналов метиленовых протонов пирасолинового цикла, характерная для исходных субстратов, что свидетельствует о произошедшей дегидратации.

Испытания стабилизирующих свойств добавок проводили по следующей методике: на обогреваемые лабораторные микровальцы (температура горячего вала 140°C) помещали навеску полиэтилена высокого давления массой 30 г , и при интенсивном перемешивании до получения гомогенизированной массы добавляли заданное количество термостабилизатора ($0,05$, $0,1$ и $0,2\text{ мас. \%}$). Из отвальцованного полотна на обогреваемом прессе при $t = 160\text{--}180^\circ\text{C}$ и давлении $3,2\text{ кгс/см}^2$ в течение $1\text{--}2$ мин прессовали пленки, из которых были вырезаны равные полоски. Последние помещали в термощаф, где их нагревали до 90°C в течение определенного времени (24 , 48 , 72 ч).

Поскольку изделия из ПЭВД эксплуатируются в основном в условиях, характеризующихся растягивающим усилием, то целесообразно было изучить влияние вводимых добавок на эластичность материала и его прочность при разрыве. Деформационно-прочностные характеристики материала определяли на разрывной машине РМИ-60 в соответствии с ГОСТ 11262–80 при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ и массе груза 30 кг .

Прочность при разрыве определяется по следующей формуле:

$$\sigma = F / S,$$

где σ – прочность при разрыве, МПа; F – усилие, Н; S – площадь поперечного сечения полимерного образца, мм^2 .

Площадь рассчитывается по следующей формуле:

$$S = h \cdot \delta,$$

где h – ширина рабочей зоны образца, мм, во всех опытах $h = 10\text{ мм}$; δ – толщина образца, мм.

Экспериментальные данные (изменение прочности на разрыв (МПа) и относительного удлинения (%)) полимерных образцов от време-

ни старения и содержания стабилизаторов 1 и 2) представлены на рис. 1–4.

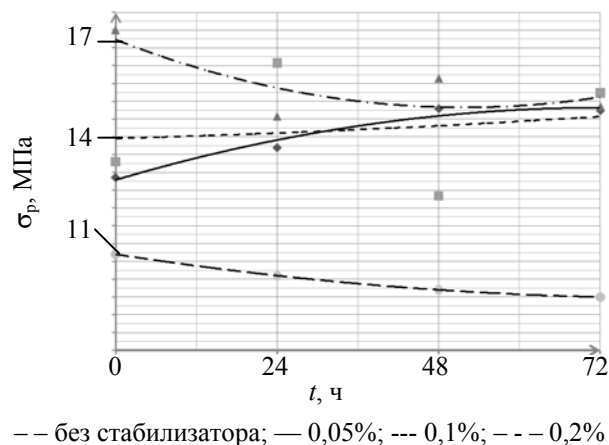


Рис. 1. Изменение прочности на разрыв полимерных образцов (σ_p , МПа) в зависимости от времени старения и процентного содержания добавки 1

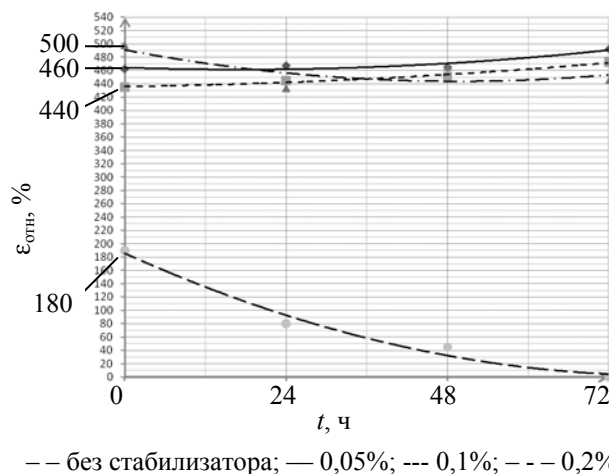


Рис. 2. Изменение относительного удлинения ($\epsilon_{отн}$, %) полимерных образцов в зависимости от времени старения и процентного содержания добавки 1

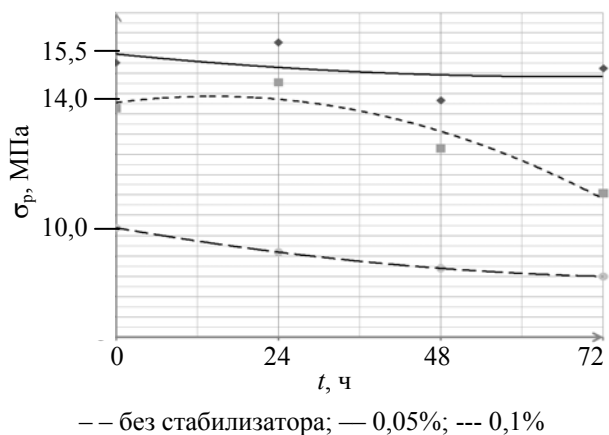


Рис. 3. Изменение прочности на разрыв полимерных образцов (σ_p , МПа) в зависимости от времени старения и процентного содержания добавки 2

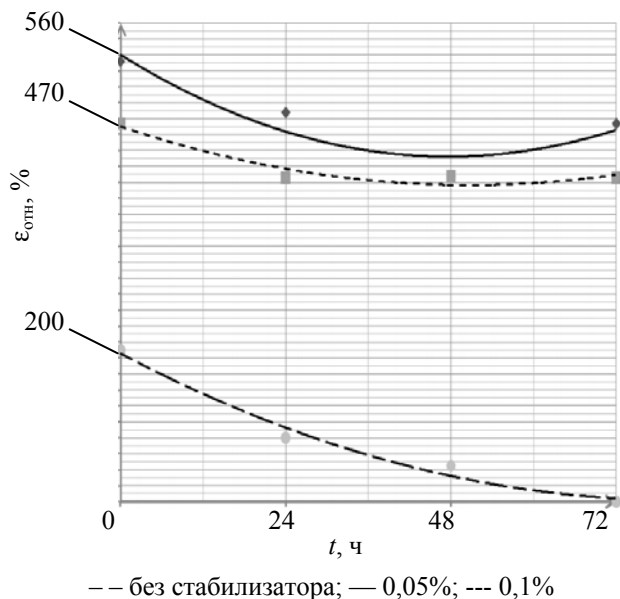


Рис. 4. Изменение относительного удлинения полимерных образцов ($\epsilon_{отн}$, %) в зависимости от времени старения и процентного содержания добавки 2

Анализ приведенной зависимости (рис. 1) позволяет сделать вывод, что введение добавки 1 повышает прочность на разрыв испытуемых образцов по сравнению с нестабилизированным полиэтиленом. В процессе старения модифицированных образцов прочность их повышается (при содержании стабилизатора 0,05–0,10 мас. %). Существует точка зрения, согласно которой молекулы добавок могут улавливать энергию извне [4]. Эта теория может быть применена к исследуемым нами веществам ввиду наличия в их структурах протяженных систем сопряженных связей. Можно также предположить, что молекулы добавок не только подавляют процесс термоокислительной деструкции ПЭВД, но и содействуют сшивке макромолекул полимера, которая увеличивает его прочность.

Согласно рис. 3 и 4, композиции с содержанием стабилизатора 2 в концентрации 0,05% проявляют хорошие прочностные свойства на протяжении всего периода старения. Для композиций с содержанием стабилизатора 0,1% при 72 ч старения прочность ухудшается, но она выше по сравнению с прочностью несостаренных образцов. Эластичность образцов несколько снижается по прошествии 72 ч старения, однако незначительно (рис. 4). Это можно объяснить преимущественно протеканием процесса сшивания, а не деструкции данных образцов при старении.

В целом, все композиции проявляют хорошие прочностные свойства до 48 ч старения. При увеличении продолжительности теплового облучения до 72 ч прочность образцов снижается. Эластичность сохраняется практически

на первоначальном уровне без ощутимых колебаний (рис. 2 и 4). Таким образом, наилучшие физико-механические показатели наблюдались у полимерных образцов, стабилизированных добавкой 1 в количестве 0,05–0,20 мас. %. Введение 1-ацетил-4-метил-3(5)-(2-(3-нитрофенил)винил)-1H-пиразола (стабилизатора 1) практически без изменения сохраняет эластичность исходного полиэтилена при старении до 72 ч включительно при сохранении высоких показателей прочности при разрыве.

Эффективность второго стабилизатора 4-бензоил-3-(2-(4-нитрофенил)винил)-1-тозил-5-фенил-1H-пиразола несколько ниже, но при этом значения ϵ и σ_p выше, чем у композиций с применением промышленно используемых стабилизаторов (например, при содержании в образцах полиэтилена высокого давления фотостабилизатора тинувина 0,8 мас. % коэффициент старения по прочности при разрыве равен 0,74) [5]. Коэффициенты старения по прочности исследуемых образцов, представленные в таблице, рассчитаны по формуле

$$K_{ст} = \sigma (\text{после старения}) / \sigma (\text{до старения})$$

Коэффициенты старения по прочности образцов ПЭВД, стабилизированных добавками 1–2 при их концентрации 0,1%

Добавка	Время старения		
	24 ч	48 ч	72 ч
1-Ацетил-4-метил-3(5)-(2-(3-нитрофенил)винил)-1H-пиразол (стабилизатор 1)	1,2	0,93	1,15
4-Бензоил-3-(2-(4-нитрофенил)винил)-1-тозил-5-фенил-1H-пиразол (стабилизатор 2)	1,05	0,93	0,84

Экспериментальная часть. ИК-спектры полученных соединений были записаны на ИК-Фурье-спектрометре «Nexus» («Nicolet») в таблетках KBr. Спектры ПМР растворов веществ в $CDCl_3$ с TMC в качестве внутреннего стандарта получены на спектрометре «Bruker AVANCE» (400 МГц). Контроль за ходом реакции осуществляли методом ТСХ на пластинках с силикагелем «Kieselgel 60 F₂₅₄» (Merck), элюент: эфир – петролейный эфир, проявитель – пары йода или 4%-ный раствор $KMnO_4$.

Очистку растворителей проводили по стандартным методикам [6].

1-Ацетил-4-метил-3(5)-(2-(3-нитрофенил)винил)-1H-пиразол (добавка 1).

К 1,0 ммоль 4-метил-3-(2-(3-нитрофенил)винил)-1H-пиразола приливают 3,0 мл свежеприготовленного уксусного ангидрида и добавляют

0,1 г безводного ацетата натрия. При мягком нагревании (до 50°C) все растворяют и выдерживают в течение 5 ч и еще 10–20 ч без нагревания. Затем разбавляют водой вдвое, через 1 ч нейтрализуют 10%-ным раствором NaOH, отфильтровывают осадок и промывают водой. Выход составляет 92%. $T_{пл} = 180–182^{\circ}\text{C}$.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1731 (C=O), 1525 (NO_2), 1350 (NO_2).

ПМР-спектр (δ м. д., J Гц): 2,13 (3H, д, $J = 0,5$, 4- CH_3 -гет.), 2,52 (3H, д, $J = 0,5$, 5- CH_3 -гет.), 2,72 (3H, с, CH_3 -C=O), 7,14 (1H, д, $J = 16,4$, CH=), 7,41 (1H, д, $J = 16,4$, HC=), 7,54 (1H, м, C_6H_4), 7,82 (1H, м, C_6H_4), 8,13 (1H, м, C_6H_4), 8,39 (1H, м, C_6H_4).

4-Бензоил-3-(2-(4-нитрофенил)винил)-1-тозил-5-фенил-1H-пиразол (добавка 2).

Растворяют 0,226 г (1,0 ммоль) свежеприготовленного бензойного ангидрида в 10 мл бензола и добавляют 0,14 мл триэтиламина и 0,463 г (1,0 ммоль) 5-гидрокси-2-пиразолина, при этом раствор окрашивается в оранжевый цвет. Реакционную смесь кипятят с обратным холодильником в течение 3 ч, добавляя один раз бензойный ангидрид на кончике шпателя. После исчезновения исходного пиразолина реакционную смесь промывают водным раствором NaHCO_3 , затем водой, отгоняют при пониженном давлении бензол и оставшееся масло разбавляют смесью этанола и диэтилового эфира. После кристаллизации отфильтровывают 0,41 г светло-желтого 4-бензоил-3-(2-(4-нитрофенил)винил)-1-тозил-5-фенил-1H-пиразола. Выход составляет 81%. $T_{пл} = 114–115^{\circ}\text{C}$.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1648 (C=O), 1517 (NO_2), 1595 (аром.), 1394 (S=O), 1342 (NO_2), 1170 (S=O), 925 (=CH).

ПМР-спектр (δ м. д., J Гц): 2,40 (3H, с., CH_3), 7,17–7,25 (10H, аром., CH=), 7,36 (1H, м, C_6H_5), 7,51–7,58 (7H, м, аром., CH=), 8,17 (2H, д, $J = 8,7$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$).

Заключение. Полученные данные свидетельствуют о высокой термостабилизирующей активности добавок 1–2. Оптимальная концентрация указанных веществ, обуславливающая достаточные прочность и эластичность в процессе старения материала, составляет 0,05–0,10%. Установлено, что введение в ПЭВД добавок 1 (1-ацетил-4-метил-3(5)-(2-(3-нитрофенил)винил)-1H-пиразол) или 2 (4-бензоил-3-(2-(4-нитрофенил)винил)-1-тозил-5-фенил-1H-пиразол) в количестве 0,05–0,10 мас. % увеличивает

такие физико-механические показатели образцов, как прочность при разрыве в 1,2–1,5 раза и относительное удлинение в 2,3–3,0 раза по сравнению с нестабилизированными образцами. Синтезируемые вещества более эффективны, чем применяемый в промышленности термостабилизатор Тиоалкофен МБП [7].

Сохранение прочности и эластичности стабилизированных образцов ПЭВД обеспечивается подавлением процессов термоокислительной деструкции при участии молекул добавок 1 и 2 и их содействием в сшивке макромолекул. Не следует упускать из вида также предполагаемое возможное поглощение тепловой энергии сопряженными системами кратных связей, присутствующими в молекулах добавок 1 и 2, благодаря чему дезактивируются реакционные центры полимерных макромолекул.

Литература

1. Ковальчук, Т. А. Синтез NH-пиразолов и исследование их способности к солеобразованию / Т. А. Ковальчук, Н. М. Кузьменок // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2005. – Вып. XIII. – С. 62–64.
2. Ковальчук, Т. А. Рециклизация 3-(2-арилвинил)-5-гидрокси-1-тозил-5-фенил-4,5-дигидропиразолов в реакции с уксусным ангидридом / Т. А. Ковальчук, Н. М. Кузьменок, А. М. Звонков // Весці АН Беларусі. – 2006. – № 2. – С. 54–57.
3. Преч, Э. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер. – Пер. с англ. – М.: Мир: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 438 с.
4. Цвайфель, Х. Добавки к полимерам: справочник: 6-е изд. / под ред. В. Б. Узденского, А. О. Григорова. – СПб.: Профессия, 2010 г. – С. 1138.
5. Светостабилизация самозатухающего тальконаполненного полиэтилена / В. И. Развенков [и др.] // Журн. прикл. химии. – 1986. – № 7. – С. 1648–1650.
6. Armarego, W. L. F. Purification of laboratory chemicals / W. L. F. Armarego, C. Chai, C. L. L. Chai. – 5-th ed. – Amsterdam: Elsevier, 2003. – 609 p.
7. Николаева, Т. А. Полимерная композиция / Т. А. Николаева, М. М. Ревяко, Ю. А. Беспалова // РЖХим. – 1980. – № 22. – С. 8.

Поступила 23.03.2012